

# 研究終了報告書

## 「光照射波長によって電子移動・化学選択性が変化するプラズモニック光触媒の創製と物質変換反応」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：田中 淳皓

### 1. 研究のねらい

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )などの半導体粒子に光を照射すると、電子と正孔が生成し、それぞれ、還元反応、酸化反応が進行する。1990年代より、 $\text{TiO}_2$ などの光触媒作用を利用して、環境汚染物質などを分解・無害化する研究が精力的に行われてきた。また、近年では、太陽光を有効利用するために、可視光に反応する光触媒材料の研究が実施され一部は実用化されている。

我々を含む多くの研究者が金(Au)粒子の表面プラズモン共鳴により誘起される新しいタイプの光触媒(プラズモニック光触媒)の創製・様々な化学反応への応用を行ってきた。プラズモニック光触媒が他の半導体光触媒と異なる特性を持つ点としては、アクション(作用)スペクトルを測定するとわかるが、応答波長がピークとなっていることである。特に可視光域に吸収を示す金属として、Au、銀(Ag)、銅(Cu)のナノ粒子が知られている。これらの金属ナノ粒子を金属酸化物上に修飾すると、おおよそAgは400 nm～500 nm、Auは500 nm～600 nm、Cuは600 nm～700 nmに光吸収を示す。本研究は3種の金属を用いた光触媒反応に成功し、それぞれの光吸収に対応する応答波長となることを見いだした。2種の金属ナノ粒子プラズモニック光触媒を金属酸化物上に修飾できた系はこれまでになく、達成できる方法としては我々が開発した多段階光析出法、コロイド光電着法を駆使する方法である。また、酸化反応に関しても選択酸化反応を半導体表面に固着させるAu粒子と金属酸化物の接合状態が光応答性および光触媒作用に大きく影響することが明らかになっており、これらを実現するためには触媒調製化学を高度に駆使する必要がある。さらに、光照射波長を変化させることで、電子移動を制御し、化学反応場(還元・酸化)を決定する触媒設計はこれまでになく、金属ナノ粒子系のプラズモニック光触媒であるからこそ達成できる課題である。目的の試料を調製する方法はこれまでに培った方法を組み合わせ、改良することで可能となることが予想されたが、高度な設計であるため、それぞれの作製に対して工夫が必要である。AgやCu粒子のSPR吸収が可視域にあると知られていながらも、安定駆動した例はなく、挑戦的であるが、本研究が達成されることで、プラズモニック光触媒は大きく発展する。

## 2. 研究成果

### (1)概要

特定の金属ナノ粒子は、表面プラズモン共鳴に基づき可視光に吸収を示すことが知られている。本研究では、この表面プラズモン共鳴を可視光吸収部位に利用した可視光応答型光触媒に注目して研究を実施した。この材料をプラズモニック光触媒と呼んでいる。特に金(Au)ナノ粒子を用いた報告例が多い。本研究では大きくわけて「Ag および Cu プラズモニック光触媒を利用した光照射波長による電子移動制御」および「Au プラズモニック光触媒を利用した酸化反応における光照射波長による酸化特性制御」を達成することで、高い選択性を維持する触媒系の構築について実施した。1つ目のテーマにおいて、Ag や Cu 粒子の金属プラズモニック光触媒の研究が Au 粒子と比較し、進んでいない一因として、Ag や Cu 粒子が Au 粒子に比べ、利用環境(水、酸素など)に不安定であることが挙げられる。それぞれの金属における特性を理解し、利用環境下でも安定に駆動する手法を確立することで Ag および Cu の複合系で光照射波長による電子移動制御による反応制御を試みた。それぞれの金属ナノ粒子を用いた光触媒の構築に関しては、Cu プラズモニック光触媒に遷移金属酸化物シェルを保護材として導入することで大気下でも安定に光吸収を得ることができた。数種の試料を作製し、最適な保護材が  $\text{CrO}_x$  種であることがわかった。これにより、Cu プラズモニック光触媒材料の表面上における酸素および水溶媒の接触により不安定な要素を  $\text{CrO}_x$  の導入によって解決することができた。また、2つ目のテーマでは、Au プラズモニック光触媒における電子注入機構および電子を失った状態の Au ナノ粒子上の酸化反応に関して詳細に検討した。 $\text{TiO}_2$  よりも卑な伝導帯位置( $E_{\text{CB}}$ )を持ち、かつ、 $E_{\text{CB}}$  が連続的に変化する金属酸化物を固定化材料に選定する必要がある。ドーピング率によって  $E_{\text{CB}}$  を変化させた  $\text{CeO}_2:\text{Sr}$  に同じ粒径の Au 粒子を修飾し、アルコールからの水素( $\text{H}_2$ )生成反応に使用した。 $E_{\text{CB}}$  が卑な方向へ変化するることによる、 $\text{H}_2$ 生成が起こりやすくなるという正の効果と Au ナノ粒子からの電子注入が困難になるという負の効果の足し合わせの結果であると結論した。

### (2)詳細

#### 研究テーマA「Cu プラズモニック光触媒の確立」

本研究課題のテーマの一つである、「Cu および Ag ナノ粒子を励起源・反応場とするプラズモニック光触媒の創成」に関連して、Cu プラズモニック光触媒の安定駆動を実施した。このテーマでは Cu および Ag の表面プラズモン共鳴(SPR)による光触媒の利用したとともに触媒反応場として利用した。

金属 Cu 粒子は特異的な触媒表面特性(アルキンの部分水素化など)を示すとともに、SPRを示す金属として知られている。Cu 粒子は SPR を示すが、Au と比較して不安定であることから大気下における反応には安定駆動しない。そこで本研究では、Cu プラズモニック光触媒に遷移金属酸化物シェルを保護材として導入することで大気下でも安定に光吸収を得ることができ、特に 3 価のクロム種を用いることで安定に駆動させた。Cu および Cr 種の修飾には従来の光析出法を逐次的に利用する 2 段階光析出法を利用した。TEM 像より  $\text{CrO}_x$ -Cu 粒子がコア-シェル型構造をとり、 $\text{CrO}_x$  シェル厚は 3.2 nm となった。Cu の 2p XPS において、10 秒毎のエッチングすることで Cu の状態を調査し、Cu の 2p 起動を用い

た価数の決定は困難であった。そこで、Cu の LMM を測定することで、Cu の価数を決定することを試みた。10 秒毎でエッチングした際のスペクトルを観察すると Cu の金属に由来するピークとなり、Cu は  $\text{CrO}_x$  シェルを形成することで、金属 Cu が保たれることが明らかとなった。また、900 eV 付近にいずれのエッチング時間の場合も  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  に基づくピークがあるが、これにより、Cr 種は Cu 以外にも  $\text{TiO}_2$  上に存在することが明らかとなった。以上の結果は TEM の粒径・シェル厚から算出した物質質量比からも確認できた。酸素雰囲気における 2-プロパノールのアセトンへの光触媒的選択酸化を行い、光照射とともにアセトンを直線的に得た。また、直鎖の 1 級アルコール(1-プロパノール)、2 級アルコール(2-ブタノール、2-ペンタノール)、およびシクロヘキサノールおよび芳香族アルコールであるベンジルアルコールを基質とした場合、それぞれ対応するカルボニル化合物が得られた。これにより、Cu 粒子の SPR が酸素存在下でも安定してプラズモニック光触媒として利用できることが明らかとなった。

さらに、Cu プラズモニック光触媒を酸化反応だけでなく有用な還元反応に利用した。Cu に対し、保護材として Cr 種を付与した試料でも水素( $\text{H}_2$ )生成反応が進行しており、 $\text{TiO}_2$  上ではプロトン( $\text{H}^+$ )の還元が起こらないことから、Cu/Cr 種が還元サイトとして機能していることが明らかである。さらに適切な助触媒を付与することで  $\text{H}_2$  生成活性が約 9 倍上昇することがわかった。同じ成分で助触媒を別の工程で  $\text{TiO}_2$  に付与した試料は期待した活性上昇は得られなかった。したがって、光吸収部位(Cu/Cr 種)と助触媒サイト(Pt)は近い距離にあることが重要であることがわかった(図 1)。

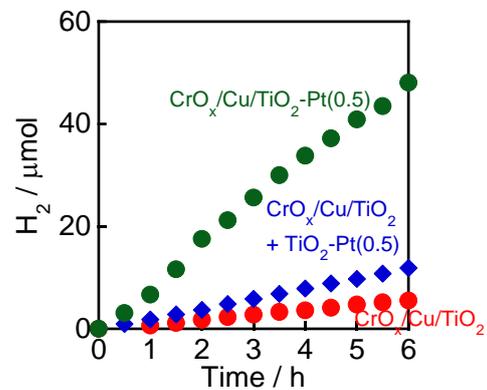


図 1 各種光触媒を用いた可視光水素生成反応

研究テーマ B「Au プラズモニック光触媒における電子注入機構」

TiO<sub>2</sub> よりも卑な伝導帯位置( $E_{CB}$ )を持ち、かつ、 $E_{CB}$  が連続的に変化する金属酸化物を固定化材料に選定する必要がある。この条件を満たす材料として、CeO<sub>2</sub>:Sr に着目した。この材料は調製時に、CeO<sub>2</sub> に混合するストロンチウムのモル分率を変化させることで  $E_{CB}$  を制御できることが知られている。CeO<sub>2</sub> に異なるモル分率 ( $x = \text{Sr}/(\text{Sr}+\text{Ce})$ ) で炭酸ストロンチウムを混合し、焼成することで CeO<sub>2</sub>:Sr( $x$ )を調製した。調製した CeO<sub>2</sub>:Sr( $x$ )のフラットバンド電位 ( $E_{FB}$ )をインピーダンス測定によって求めた。Mott-Schottky プロットの傾きから CeO<sub>2</sub>:Sr( $x$ )は n 型半導体であることがわかった。n 型半導体の  $E_{FB}$  は伝導帯の下端に一致することが知られているため、本研究では  $E_{FB}$  を  $E_{CB}$  と見なすことにする。Sr モル分率を大きくすることで  $E_{FB}$  が卑な方向にシフトし、+0.031 V から -1.49 V vs. NHE までの  $E_{FB}$  を有する CeO<sub>2</sub>:Sr が得られた。これまでに実績のあるコロイド光電着法を用いて Au ナノ粒子を CeO<sub>2</sub>:Sr( $x$ )に担持し、可視光(Xe ランプ +Y48 カットフィルター)照射下、2-プロパノール水溶液からの H<sub>2</sub> 生成反応を行った。(図 2)  $E_{FB}$  が貴あるいは 0 に近い場合 ( $x = 0$  および 0.05), H<sub>2</sub> は生成しなかった。  $E_{FB}$  が卑になることで H<sub>2</sub> が発生するようになり、  $E_{FB}$  の卑側への移動にともなってその速度は増加した ( $x = 0.10$  および 0.25)。  $E_{FB}$  がさらに卑側へ移動して -0.61 V ( $x = 0.40$ )になると、H<sub>2</sub> 生成速度は減少した。また、  $E_{FB} = -1.49$  V のとき ( $x = 0.50$ ), H<sub>2</sub> は生成しなくなった。このように H<sub>2</sub> 生成速度は山型の傾向を示し、  $E_{FB}$  が -0.36 V ( $x = 0.25$ )の時に最大値を示した。この山型の傾向は、  $E_{FB}$  が卑な方向へ変化することによる、H<sub>2</sub> 生成が起こりやすくなるという正の効果と Au ナノ粒子からの電子注入が困難になるという負の効果の足し合わせの結果であると考えられる。これらの結果は、Au ナノ粒子から伝導帯への電子注入には限界があること、言い換えれば、Au プラズモニック光触媒の還元ポテンシャルの上限が -0.61 から -1.49 V vs. NHE の間に存在することを示している。「Au プラズモニック光触媒の電子注入」に関する一応の解を得たことになる。

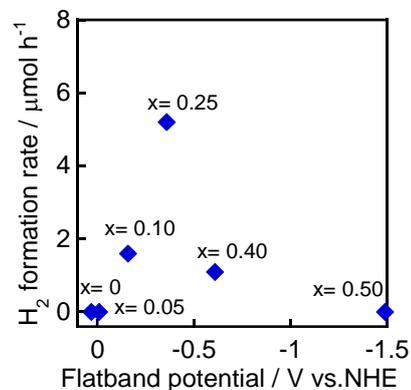


図 2 各種ドーパ量の CeO<sub>2</sub>:Sr の  $E_{FB}$  に対する可視光水素生成速度

### 研究テーマ C「Au プラズモニック光触媒における正孔移動層の導入」

光照射時にプラズモニック粒子に生成した正孔は電子と急速に再結合するため、プラズモニック光触媒の量子効率が高くない。近年では光電気化学の分野において、Au/金属酸化物電極に p 型半導体 (Ni(OH)<sub>2</sub> や CrO<sub>x</sub>) を修飾すると、それらが電荷を蓄積することによって光電流量が増加することが報告された。本研究では、Au ナノ粒子上に正孔移動助触媒を修飾し、光触媒活性を向上させることを試みた。光析出法によって、Au/TiO<sub>2</sub> の Au ナノ粒子上に水酸化クロム (Cr(OH)<sub>3</sub>) を修飾した、Cr(OH)<sub>3</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> を調製した。Au/TiO<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> を用いて可視光照射下、水分解反応を行った。いずれの触媒を用いた場合も水分解反応は進行し、H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> が生成したが、0.1 wt% の Cr(OH)<sub>3</sub> を修飾することで約 2 倍の活性が得られた。これは Au 上に修飾した Cr(OH)<sub>3</sub> が光照射時に生成する正孔を触

媒表面へ輸送することによって、電子と正孔が空間的に分離され、再結合確率が低下したことに起因すると考えられる。つまり、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  の修飾は粉体系においても有効であり、正孔移動助触媒として機能すると結論した。

### 3. 今後の展開

光照射波長を変化させることで、電子移動を制御し、反応場選択性を決定できることは操作として非常に簡便である。また、幅広い照射波長の太陽光を用いる場合にはカットフィルター等で単色化することで達成することができる。本研究により光照射波長を変化させることで高度な物質変換反応を達成する材料合成ができた場合、多くの他の反応例に適応することができる。また、2種の金属を金属酸化物上に「別々に」、「コアシェル型」、「混合」など多くの形態で修飾する方法の確立は光触媒分野だけでなく様々な材料分野に応用できると考えられる。

さらに、光触媒反応は反応を進行させる上で光照射を必要とし、大規模展開には向いていない。本研究で達成した光照射波長による生成物の選択性制御はフロー型リアクターを用いることで小規模な生産に対して用いることができると考える。しかし、選択性を維持したまま、反応速度を向上させる必要があり、これには根本的な光吸収効率を上昇させることが必要であり、中長期に取り組む必要がある。

### 4. 自己評価

本研究では大きくわけて「Ag および Cu プラズモニック光触媒を利用した光照射波長による電子移動制御」および「Au プラズモニック光触媒を利用した酸化反応における光照射波長による酸化特性制御」について実施を予定していた。1つ目のテーマでは、光照射波長を変化（青色光・赤色光）させることで光吸収する種を選択し、電子移動を制御することに成功した。また、これにともない反応場を選択することができ、結果として基質選択性を得ることができた。しかし、計画にあった1粒子内に光吸収部位を2種導入した合金系には至らなかった。

2つ目のテーマでは、Au プラズモニック光触媒における電子注入の電位を調査し、これまで明らかにされていなかった電子注入機構に対する情報を得ることに成功した。また、光照射されたAu粒子内の再結合確率を低下させる手段として、Au粒子上への正孔移動層の導入に成功した。電子注入機構に関する研究において、博士後期課程の学生とともにコンセプトの実証を行った。これらの研究により解明されていなかったAuプラズモニック光触媒の原理の一部が解明された。さらに、Auプラズモニック光触媒を用いた選択酸化反応において長波長光を照射した場合に選択性の向上を見いだした。これは光照射波長を変化させることで1電子失った状態のAu粒子が示す酸化電位が異なることを意味している。しかし、計画にあった担体として用いる金属酸化物の光励起とプラズモニック光触媒の光励起を組合せた電子移動の制御には至らなかった。以上より、光照射波長によって電子移動・化学選択性が変化するプラズモニック光触媒の創製と物質変換反応は概ね計画通りに進行したと考える。

### 5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 4件

1. E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami, Effect of conduction band potential on cocatalystfree plasmonic H<sub>2</sub> evolution over Au loaded on Sr<sup>2+</sup>-doped CeO<sub>2</sub>, Catal. Sci. Technol., 2019, 9, 3047-3054.

ストロンチウムドープ酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>:Sr) は調製時に, CeO<sub>2</sub> に混合するストロンチウムのモル分率を変化させることで伝導帯位置を制御できることが知られている. 合成した試料に Au 粒子を修飾し, 光触媒的な H<sub>2</sub> 生成反応に用いた. H<sub>2</sub> 生成速度は山型の傾向を示し, 伝導帯位置が -0.36 V (x= 0.25) の時に最大値を示した. この山型の傾向は, 伝導帯位置が卑な方向へ変化することによる, H<sub>2</sub> 生成が起こりやすくなるという正の効果と Au ナノ粒子からの電子注入が困難になるという負の効果の足し合わせの結果であると考えられる.

2. E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami, Cocatalyst-free Plasmonic H<sub>2</sub> Production over Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> under Irradiation of Visible Light, Chem. Lett., 2019, 48, 939-942.

市販されている 7 種の金属酸化物上に Au ナノ粒子を担持した後, 2-プロパノール水溶液に懸濁させて可視光を照射した. 伝導帯位置が TiO<sub>2</sub> などと比較して卑側 (-0.47 V) にある Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> においては, H<sub>2</sub> 生成速度が他のものと比較して大きくなった. 伝導帯位置が非常に卑な位置にあるジルコニア, シリカ, およびアルミナを用いた場合, H<sub>2</sub> は生成されなかった. これらの結果は電子注入の可否と伝導帯電子のポテンシャルで説明できた.

3. S. Araki, K. Nakanishi, A. Tanaka, H. Kominami, A ruthenium and palladium bimetallic system superior to a rhodium co-catalyst for TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed ring hydrogenation of aniline to cyclohexylamine, Journal of Catalysis, 2020, 389, 212-217.

Pd コア-Ru シェル粒子を TiO<sub>2</sub> 上に修飾し, アニリンの核水素化反応を試みた. Pd のみでは反応後起こらないのに対し, Ru のシェルの付与することによってシクロヘキシルアミンを得ることに成功した. また, Pd コアがない場合, Ru が酸化状態であったのに対し, Pd がコアにある試料では Ru の状態が金属に近づくことが明らかとなった.

4. E. Fudo, A. Tanaka, S. Iguchi, H. Kominami, Modification of gold nanoparticles with a holetransferringcocatalyst: a new strategy for plasmonic water splitting under irradiation of visible light, Sustainable Energy Fuels, 2021, 5, 3303-3311.

Au ナノ粒子上に正孔移動助触媒として Cr 種を修飾し, 光触媒活性を向上させることを試みた. Au のみの試料および Au に Cr 種を修飾した試料のいずれを用いた場合も水分解反応は進行し, H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> が生成したが, 0.1 wt% の Cr 種を修飾することで約 2 倍の活性が得られた. これは Au 上に修飾した Cr 種が光照射時に生成する正孔を触媒表面へ輸送することによって, 電子と正孔が空間的に分離され, 再結合確率が低下したことに起因すると結論した.

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件 (特許公開前のもも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ・OKCAT 2018(2018 年)
- ・触媒学会若手会フレッシュマンゼミナール(2021 年)
- ・第 15 回触媒道場(2021 年)
- ・Core-Shell and Yolk-Shell Nanocatalysts Chapter16